

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226296

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

---

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

---

(21)Application number : 2001-024520

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.2001

(72)Inventor : SAKURADA MASAHIRO

MITAMURA NOBUAKI

OTA TOMOHIKO

FUSEGAWA IZUMI

MORI TATSUO

---

### (54) METHOD FOR MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing no defect silicon single crystal under a steady condition wherein at least defects such as OSF, FPD and LEP are not observed in the whole surface of a wafer which is obtained by slicing the grown silicon single crystal.

SOLUTION: The silicon single crystal by Czochralski method is manufactured under the condition that the crystal is grown in a region in which at least defects such as OSF, FPD and L/D are not observed in the whole surface of the sliced wafer of the crystal and the crystal is grown by controlling an average cooling rate to  $\geq 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  when the crystal passes through a temperature range wherein a void is formed by aggregation of vacancy pore defect.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] When the raised silicon single crystal is sliced in the manufacture approach of the silicon single crystal by the Czochralski method and it considers as a wafer While raising a crystal in the field in which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least in the whole surface of a wafer The manufacture approach of the silicon single crystal characterized by controlling and raising so that the average of the cooling rate when passing the temperature zone in which a hole point defect condenses and a growth crystal forms a void defect may become more than 1 degree C / min.

[Claim 2] The manufacture approach of the silicon single crystal indicated to claim 1 characterized by making into 1080-1150 degrees C the temperature zone which forms the void defect which controls said pass time.

[Claim 3] It is the manufacture approach of the silicon single crystal indicated to claim 1 characterized by making into 990-1050 degrees C the temperature zone which forms the void defect which controls said pass time when doping nitrogen to a silicon single crystal.

[Claim 4] The silicon single crystal characterized by being raised by the approach given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 3.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing a silicon single crystal with very few growth defects, such as OSF, FPD, and ratio of length to diameter, by the high yield, all over a wafer in silicon single crystal training by the Czochralski method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the quality demand to the silicon single crystal produced with the Czochralski method (it is hereafter written as a CZ process) used as the substrate has been increasing with detailed-izing of the component accompanying high integration of a semiconductor circuit. The defect of a single crystal growth reason in which the oxide film proof-pressure property especially called grown-in (Grown-in) defects, such as FPD, LSTD, COP, and ratio of length to diameter, and the property of a device are worsened exists, and importance is attached to reduction of the consistency and size.

[0003] In explaining these defects, it explains being known generally about the factor which determines each concentration of the point defect of the hole mold first called the Vacancy (it may outline Vacancy and Following V) incorporated by the silicon single crystal, and the mold silicon point defect between grids called Interstitial-Si (it may outline Interstitial-Si and Following I) incorporated.

[0004] In the silicon single crystal, V fields are Vacancy, i.e., the crevice generated from lack of a silicon atom, and a field with many things like a hole, and the actual condition is called void-like defect of the octahedron which is the floc of a hole. On the other hand, an I region is a field with many lumps of the rearrangement and the excessive silicon atom which are generated when a silicon atom exists too much, and the neutral (it may outline Neutral and Following N) field without lack of an atom or an excess (few) will exist between V field and an I region. And with [ even if said grown-in defects (FPD, LSTD, COP, ratio of length to diameter, etc.) occur when V and I are in a condition / \*\*\*\*\*/ to the last, and it has the bias of some atoms ] saturation [ below ], it has turned out that it does not exist as a defect.

[0005] The concentration of both this point defect is decided from the pull-up rate (growth rate) of the crystal in a CZ process, and relation with the temperature gradient G near [ under crystal ] the solid-liquid interface. The defect called OSF (an oxidation induction stacking fault, Oxidation Induced Stacking Fault) near [ boundary ] V field and an I region When it sees in the cross section of the perpendicular direction to a crystal growth shaft, being distributed in the shape of a ring (it being hereafter called an OSF ring) is checked.

[0006] And a classification of the defect of these crystal growth reason calls V field the field where grown-in defects by which it is considered as the void reason to which hole type point defects gathered when a growth rate is a high speed comparatively, the above before and after 0.6 mm/min and, such as FPD, LSTD, and COP, exist in high density throughout the direction of the diameter of a crystal, for example, and these defects exist. Moreover, when a growth rate is 0.6 or less mm/min, the field where an OSF ring is generated from the circumference of a crystal, the defect of ratios of length to diameter (Large Dislocation: the cable address of the dislocation loop between grids, LSEPD, LFPD, etc.) considered to be the dislocation loop reasons by the silicon between grids by the outside of this ring exists in a low consistency with the fall of a growth rate, and these defects

exist is called the I region (it may be called a ratio-of-length-to-diameter field). Furthermore, if a growth rate is made into a low speed below 0.4 mm/min order, an OSF ring will condense and disappear at the core of a wafer, and the whole surface will serve as an I region. The defect in this I region is also called LEP (Large Etch Pit) and a rearrangement cluster.

[0007] Moreover, the existence of the field where neither FPD of a hole reason, LSTD, COP nor LSEPD of a dislocation loop reason and LFPD exist called N field to the outside of an OSF ring is discovered in the middle of V field and an I region in recent years. It is reported that this field is the I region side which is not so rich as there is almost no precipitation of oxygen by being in the outside of an OSF ring when oxygen precipitation heat treatment is performed and the contrast of a deposit is checked by X-ray observation etc., and LSEPD and LFPD are formed.

[0008] Since these N fields existed aslant to growth shaft orientations by the usual approach when a growth rate is lowered, they existed only in the part in the wafer side. About this N field, it has recited that a parameter called V/G which is the ratio of a pull-up rate (V) and a crystal solid-liquid interface shaft-orientations temperature gradient (G) determines the total concentration of a point defect by the Voronkov theory (V. V.Voronkov;Journal of Crystal Growth, 59 (1982) 625-643). Only a crystal into which a core serves as an I region on the outskirts across N field in V field at a certain pull-up rate since it pulls up in a field, and the rate must be regularity and G has distribution in a field when it thinks from this was obtained.

[0009] Then, distribution of G within a field was improved, and in this wafer side, when N field which existed only in the part was pulled up lowering for example, the pull-up rate V gradually, the crystal with which N field spread all over width at a certain pull-up rate could be manufactured recently. Moreover, in order to expand the crystal of this whole surface N field in the die-length direction, if a pull-up rate when this N field spreads horizontally is maintained and pulled up, it can attain to some extent. Moreover, when adjusting the pull-up rate in consideration of G changing so that it might be amended and V/G might become fixed to the last as the crystal grew, as it is, the crystal used as a whole surface N field could be expanded also in the growth direction.

[0010] However, when a single crystal was raised in this whole surface N field, that pull-up rate margin (control range) was very as narrow as  $V \pm 0.02$  mm/min extent (J. G.Park and Japanese crystal growth-society magazine vol. 27, 2000, pp14), the pull-up by which the grown-in defect was occurred and stabilized in fluctuation of few pull-up rates was difficult, the yield was low, and that improvement was desired.

[0011] On the other hand, if the above-mentioned N field is classified further, there is a nickel field (field with much silicon between grids) contiguous to Nv field (field with many holes) contiguous to the outside of an OSF ring and an I region, and in Nv field, when thermal oxidation processing is carried out, there are many amounts of precipitation of oxygen, and it has turned out that there is almost no precipitation of oxygen in nickel field.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention was made in view of such a trouble, and when the raised silicon single crystal is sliced and it considers as a wafer, it aims at obtaining a defect-free silicon single crystal with which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least in the whole surface of a wafer under the manufacture condition stabilized more.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the silicon single crystal which it succeeded in order that this invention might attain said purpose, and is applied to this invention When the raised silicon single crystal is sliced in the manufacture approach of the silicon single crystal by the Czochralski method and it considers as a wafer While raising a crystal in the field in which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least in the whole surface of a wafer It is characterized by controlling and raising so that the average of the cooling rate when passing the temperature zone in which a hole point defect condenses and a growth crystal forms a void defect may become more than 1 degree C / min (claim 1).

[0014] Thus, while maintaining V/G value predetermined in the field in which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least in the whole surface of a wafer and raising a \*\*\*\* crystal If the average cooling rate when passing the temperature zone which a hole

point defect condenses and forms a void defect is quenched 1 degree C / above min N field or Nv field which exists in the outside of an OSF ring can be expanded, the margin of the pull-up rate of a crystal can be expanded sharply, and the effectiveness that the yield improves can be acquired.

[0015] In this case, it is desirable to make into 1080-1150 degrees C the temperature zone which forms the void defect which controls pass time (claim 2). Thus, if the 1080-1150-degree C temperature zone of a growth crystal is quenched, the size of void defective floc will contract compared with annealing. When the average of a cooling rate is carried out over [ in 70 or less minutes ] for especially the pass time of this temperature zone 1 degree C / more than min, the size contraction effectiveness of floc is very large, and the expansion effectiveness of N field when pulling up with the value of predetermined V/G is also large. Therefore, it is stabilized and a silicon single crystal without a crystal defect can be obtained.

[0016] Moreover, when doping nitrogen to a silicon single crystal, it is desirable to make into 990-1050 degrees C the temperature zone which forms said void defect (claim 3). Thus, when doping nitrogen to a silicon single crystal Since the temperature zone which forms said void defect shifts to 990-1050 degrees C from 1080-1150 degrees C when not doping nitrogen If the average cooling rate of the crystal in this temperature zone is carried out 1 degree C / more than min and is quenched, while N field when pulling up with the value of predetermined V/G will be expanded, the size of void defective floc can contract remarkably compared with annealing, and a silicon single crystal without a crystal defect can be obtained.

[0017] Furthermore, according to this invention, the silicon single crystal characterized by being raised by said manufacture approach is offered (claim 4). When according to the manufacture approach of this invention the raised silicon single crystal is sliced and it considers as a wafer, the silicon single crystal with which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least can be raised with the high yield under stable manufacture conditions in the whole surface of a wafer.

[0018] Hereafter, although explained to a detail per this invention, this invention is not limited to these. In advance of explanation, lessons is taken from each vocabulary, and it explains beforehand. 1) K2 Cr 2O7 after cutting down a wafer from the silicon single crystal rod after growth and etching and removing a surface distortion layer with the mixed liquor of fluoric acid and a nitric acid in FPD (Flow Pattern Defect) A pit and a ripple pattern arise by etching a front face with the mixed liquor of fluoric acid and water (Secco etching). This ripple pattern is called FPD, and the defects of oxide-film pressure-proofing increase in number, so that the FPD consistency within a wafer side is high (refer to JP,4-192345,A).

[0019] 2) When the same Secco etching as FPD is performed, call SEPD (Secco Etch Pit Defect) a thing without FPD, a call, and a flow pattern for the thing accompanied by a flow pattern (flow pattern) with SEPD. When it is thought in this that large SEPD (LSEPD) 10 micrometers or more originates in a rearrangement cluster and a rearrangement cluster exists in a device, a current leaks through this rearrangement and it stops achieving the function as a P-N junction.

[0020] 3) Cut down a wafer from the silicon single crystal rod after growth, and carry out cleavage of the wafer to LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) after etching and removing a surface distortion layer with the mixed liquor of fluoric acid and a nitric acid. Incidence of the infrared light can be carried out from this cleavage plane, and the defect scattering light which exists in a wafer can be detected by detecting the light which came out from the wafer front face. About the scatterer observed here, it is a society etc., there is already a report, and it is regarded as the oxygen sludge (Jpn.J.Appl.Phys. Vol.32, P3679, 1993 reference). Moreover, the result that it is the void (hole) of octahedron is also reported by the latest research.

[0021] 4) the defect which becomes the cause of degrading oxide film pressure-proofing of the core of a wafer, with COP (Crystal Originated Particle) -- it is -- Secco -- by SC-1 washing (washing by the mixed liquor of NH<sub>4</sub> OH:H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> O=1:1:10), the defect set to FPD if dirty works as a selection etching reagent, and is set to COP. The diameter of this pit is investigated with light scattering measurement by 1 micrometer or less.

[0022] 5) It is the defect which there are LSEPD, LFPD, etc. in ratio of length to diameter (Large Dislocation: cable address of the dislocation loop between grids), and is considered to be the dislocation loop reason by the silicon between grids. A large thing 10 micrometers or more is said

that LSEPD described above also in SEPD. Moreover, also in FPD which LFPD described above, the magnitude of a tip pit says a large thing 10 micrometers or more, and it is considered the dislocation loop reason also here.

[0023]

[Embodiment of the Invention] this invention persons had remarkably few FPD(s), LSTD(s), and COP which are in the outside of an OSF ring about the silicon single crystal growth by the CZ process in the middle of V field and an I region, and when a crystal was raised in neutral N field in which ratio of length to diameter does not exist, either, they examined expanding the range controllable to become in this field.

[0024] Although some variations are looked at by the report, the temperature zone in which a hole point defect forms floc It is represented by 1080-1150 degrees C (). [ KTakano ] et al. and Mat.Sci. - Forum196 and p -- 1707 and 1995; R.Falster et al. and Semiconductor Silicon 1998; The Electrochemical Society Proceeding Series and p -- 468 and 1998; T.Saishoji et al. and High Purity Silicon V and The Electrochemical Society Proceeding Series and p -- 28 and 1998.

[0025] If time amount to which a crystal passes this temperature zone is shortened, it is known that size will contract although grown-in defect consistencies resulting from a void, such as COP and FPD, increase (1707 KTakano et al., Mat.Sci. Forum196, p 1995). This was used, the size of the floc of a hole point defect was reduced by quenching, and it was conceived whether the range of the pull-up rate which can form N field of an OSF outside would be expandable.

[0026] Drawing 1 explains the example of a configuration of the single-crystal-growth equipment first used by this invention. The heater 7 for the single-crystal-growth equipment shown in drawing 1 to heat the crucibles 5 and 6 which hold a raw material 4, for example, raw material melt, like common single-crystal-growth equipment, and a polycrystalline silicon raw material, and fuse etc. is stored in the Maine chamber 1, it pulls up and the pull-up device (not shown) in which the raised single crystal which were formed successively on the Maine chamber 1 is pulled up is prepared in the upper part of a chamber 2. The single crystal rod 3 is formed under the seed crystal 17 by pulling up, the seed holder 18 for [ which a wire 16 is beginning to be rolled and attaches seed crystal 17 at the tip ] having been attached in the upper part of the pull-up chamber 2 being connected, and the seed crystal 17 attached in the point of the seed holder 18 being immersed in raw material melt 4, pulling up a wire 16 from a device (un-illustrating), and rolling round according to a device.

[0027] In addition, the above-mentioned crucibles 5 and 6 consist of graphite crucibles 6 for supporting this quartz crucible 5 in the quartz crucible 5 which holds raw material melt 4 inside directly, and the outside. Crucibles 5 and 6 are supported by the crucible revolving shaft 19 in which a rotation vertical movement is free with the rotation drive (not shown) attached in the lower part of single-crystal-growth equipment 20, and in order to maintain a melt side at a fixed location so that crystal quality may not change by change of the melt side in single-crystal-growth equipment, only the part to which melt decreased according to the pull-up of the single crystal rod 3 is raising the crucible, rotating a crystal and hard flow.

[0028] The heating heater 7 is arranged so that crucibles 5 and 6 may be surrounded, and it is prepared in the outside of this heating heater 7 so that the heat insulation member 8 for preventing that the heat from a heater 7 is directly radiated on the Maine chamber may enclose a perimeter. Moreover, inert gas, such as argon gas, is introduced into a chamber 1 and the 2 interior from the gas inlet 10 established in the pull-up chamber 2 upper part for the purpose of discharging outside a furnace the impurity generated in the furnace etc., it passes through the single crystal rod 3 under raising, and the melt 4 upper part, a chamber 1 and the 2 interior are circulated, and it is discharged from the effluence-of-gas opening 9.

[0029] With the single-crystal-growth equipment used by this invention, in order to carry out forced cooling of the predetermined temperature zone which a hole point defect condenses the single crystal rod 3 under pull-up, and forms a void defect, even if there are few said Maine chambers 1 so that a cooling dome 11 may pull up and the inner single crystal rod 3 may be surrounded, it is extending toward a raw material melt front face from the head-lining section. At this time, the upper limit of a cooling dome 11 may be pulled up according to the situation of installation, or the temperature distribution in a furnace, and may be extended in a chamber.

[0030] In the cooling dome 11 of the single-crystal-growth equipment 20 shown in drawing 1 , a

cooling medium is introduced from the cooling-medium inlet 12, and after this cooling medium circulates through the inside of a cooling dome 11 and carries out forced cooling of the cooling dome 11, it is discharged outside. In addition, although the liquid or gas currently conventionally used as a cooling medium can be used as a cooling medium, it is suitable to use water from handling nature besides a cooling property, a cost side, etc. Moreover, if the flow rate and temperature of a cooling medium which are passed in these cooling domes 11 are adjusted if needed, since the heat extraction of a cooling dome 11 can be changed, it is possible for this to control the cooling rate of a growth single crystal free.

[0031] Moreover, from said cooling dome 11, it extends caudad and has the cylinder or the cooling auxiliary member of a configuration whose diameter was reduced by going caudad. With the single-crystal-growth equipment 20 of drawing 1, the cooling auxiliary member 13 of the shape of a cylinder extended near the raw material melt side from the lower limit section of said cooling dome 11 is formed. The cooling auxiliary member 13 has surrounded the perimeter of the hot single crystal 3 immediately after the ability pulling up, and has the effectiveness which interrupts a heater 7 or the radiant heat from melt 4 grade, and cools a single crystal 3. Moreover, while it is prevented that a cooling dome 11 approaches to right above [ of a melt side ] and safety is secured, the rectification effectiveness of the inert gas which carries out the lower stream of a river of near the crystal from the melt upper part is demonstrated. The cooling rate of a growth crystal is controllable free also by adjusting spacing from the die length of this cooling auxiliary member 13, a path, the quality of the material, and a lower limit to a melt side etc.

[0032] The single-crystal-growth equipment 20 used by above this inventions By preparing combining a cooling dome 11 and the cooling auxiliary member 13 as mentioned above First, the radiant heat from heater 7 grade is interrupted by the cooling auxiliary member 13, and the very hot single crystal 3 immediately after growing up from melt 4 is effectively cooled. Since a cooling dome 11 is faced because it can pull up further, and it is cooled by the cooling dome 11 to the head-lining section of the Maine chamber 1 at least, a crystal reaches far and wide and a single crystal 3 is cooled efficiently. Therefore, since the outflow heating value from a crystal is removed certainly and the cooling effect is demonstrated to the maximum extent, the temperature zone which a hole point defect condenses and forms void \*\*\*\* can be cooled quickly. Independently, by installing the magnet which is not illustrated in the horizontal outside of the Maine chamber 1, and impressing magnetic fields, such as a horizontal direction or a perpendicular direction, to silicon melt 4, the convection current of melt is controlled and, recently, the so-called MCZ method for measuring the stable growth of a single crystal is used in many cases.

[0033] (Experiment 1) MCZ possessing HZ (a hot zone, structure in a furnace) shown in above-mentioned drawing 1 -- law -- single-crystal-growth equipment (horizontal magnetic field impression) was used, 150kg of raw material polycrystalline silicon was charged to the 24 inch quartz crucible, and the silicon single crystal of the diameter of 8 inches (diameter of 200mm) and bearing <100> was pulled up.

[0034] First, by changing spacing of the tip of the cooling auxiliary member 13, and the surface of hot water, the amount of water of a cooling dome 11, etc., the growth crystal changed various time amount which passes a 1080-1150-degree C temperature zone, i.e., averages of a cooling rate, and grew up N field crystal. It asked for defective distribution and defective size about the wafer of the single crystal pulled up. Consequently, OSF, FPD, and ratio of length to diameter were not observed by the crystal which was able to be pulled up, but it checked into it that it was N field crystal of an OSF outside.

[0035] Next, when pulling up a single crystal using the above-mentioned equipment, the gradual decrease test controlled to dwindle a tail from a crystal head in the range of 0.7 mm/min to 0.3 mm/min, applying a growth rate was carried out, and it asked for the relation of the time amount and growth rate margin \*\*V which pass a 1080-1150-degree C temperature zone. \*\*V is the growth rate Vmax of the upper limit which OSF does not generate here. Growth rate Vmin of the minimum which ratio of length to diameter does not generate As a difference, it is \*\*V=Vmax-Vmin. It defines.

[0036] The above result is shown in drawing 2 (a). When it adjusts, it pulls up from drawing 2 (a) so that the conditions which form N field of an OSF outside for the pull-up growth rate V may be



fulfilled and the time amount which passes 1080-1150 degrees C which is the temperature zone which forms a void defect is changed, it turns out that the margin of a growth rate changes sharply and carries out sudden expansion size in 70 or less minutes. The average cooling rates of the crystal at this time are more than 1 degree C / min. It is possible to mean attaining about 4 times as many \*\* [ as this ] V, when the case of quenching is compared with the case of annealing, and for manufacture of a defect-free field to become easy, and to increase the yield certainly. Moreover, V/G value which an OSF ring generates conventionally were made into the constant (W. vonAmmon et al., Journal of Crystal Growth, vol.151, p273, 1995; M.Hourai et al., Semiconductor Silicon 1998, The Electrochemical Society Proceeding Series, p453, 1998; JP,8-330316,A, etc.). However, it is suggested that V/G value changes with the cooling rates of a crystal in this experiment.

[0037] (Experiment 2) It asked for the relation of the time amount and the growth rate margin which pass 650-950 degrees C called temperature zone in which the oxygen between grids deposits by the same approach as experiment 1. The result is shown in drawing 2 (b). As this drawing shows, a correlation is weak and it turns out that it is not important for the cooling rate of a low-temperature field as an element to which a growth rate margin is expanded. In addition, although \*\*V is carrying out sudden expansion size in the field for about 500 minutes, if it is going to quench 650-1150 degrees C by about 500 minutes and will not quench 1150-1080 degrees C when it investigates, it will be thought that a pull-up of a crystal is impossible and it is the effect.

[0038] After being based on the knowledge acquired in the above experiment, this invention person etc. repeats examination wholeheartedly and hits on an idea to this invention. In the manufacture approach of the silicon single crystal according [ the manufacture approach of the silicon single crystal of this invention ] to the Czochralski method When the raised silicon single crystal is sliced and it considers as a wafer, while raising a crystal in the field in which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least in the whole surface of a wafer It is characterized by controlling and raising so that the average cooling rate when passing the temperature zone in which a hole point defect condenses and a crystal forms a void defect may become more than 1 degree C / min.

[0039] Thus, while maintaining V/G value predetermined in the field in which OSF, FPD, and a ratio-of-length-to-diameter defect are not observed at least in the whole surface of a wafer and raising a \*\*\*\* crystal If the average cooling rate when passing the temperature zone which a hole point defect condenses and forms a void defect is carried out 1 degree C / more than min and is quenched The effectiveness that N field or Nv field which exists in the outside of an OSF ring is expanded, the margin of the pull-up rate of a crystal is expanded sharply, the stable growth of it becomes possible, and the yield improves can be acquired.

[0040] And compaction (increment in the average of a cooling rate) of the pass time of the temperature zone which a hole point defect condenses and forms a void defect is attained by increasing the average temperature gradient G in the temperature zone. What is necessary is just to use for achievement of big G HZ possessing a crystal cooling dome which surrounds a crystal. Accommodation of the pass time of the temperature zone which forms hole point defect floc is attained by the pull-up rate. However, since a pull-up rate is prescribed by the value of V/G in the growth interface which is the requirement of N field formation in many cases, as for the pass time of each temperature zone, adjusting by G is realistic.

[0041] In this case, as a temperature zone which forms the void defect which controls pass time (average value of a cooling rate), although 1080-1150 degrees C is chosen, when doping nitrogen to a silicon single crystal, it is desirable to make into 990-1050 degrees C the temperature zone which forms said void defect. If nitrogen is doped to a silicon single crystal, while N field will be expanded, it is said that defective size becomes small (499 M. Iida et al., High Purity Silicon V, The Electrochemical Society Series, p 1999). And when doping nitrogen to a silicon single crystal Since the temperature zone which forms said void defect shifts to 990-1050 degrees C from 1080-1150 degrees C when not doping nitrogen If the average of a cooling rate is quenched as more than 1 degree C / min over [ in 60 or less minutes ] for the pass time of this temperature zone, while N field when pulling up with the value of predetermined V/G will be expanded further The size of void defective floc contracts further, it is stabilized further and a silicon single crystal without a crystal defect can be manufactured. The nitrogen concentration to dope is  $3.5 \times 10^{15}$  pieces/cm. It is good to

consider as the following.

[0042]

[Example] Although the example and the example of a comparison of this invention are given and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

(Example) MCZ possessing HZ with the crystal cooling dome shown in above-mentioned drawing 1 -- law -- single-crystal-growth equipment (horizontal magnetic field impression) was used, 150kg of raw material polycrystalline silicon was charged to the 24 inch quartz crucible, and the silicon single crystal of the diameter of 8 inches (diameter of 200mm) and bearing <100> was pulled up. Under the present circumstances, radial distribution  $G$  of the temperature gradient in a growth interface was controlled, and the growth rate  $V$  was adjusted so that  $V/G$  might form  $N$  field of an OSF outside. At this time, the time amount which passes a 1080-1150-degree C temperature zone was 46 minutes, and the averages of a cooling rate were 1.5 degrees C / min. Moreover, by the same growth rate gradual decrease test as the above, the growth rate margin was  $V=0.076$  mm/min.

[0043] It asked for defective distribution and defective size about the wafer of the single crystal pulled up. Consequently, OSF, FPD, and ratio of length to diameter were not observed by the crystal which was able to be pulled up, but it checked into it that it was  $N$  field crystal of an OSF outside.

[0044] (Example of a comparison) The silicon single crystal was pulled up on the same conditions as an example except having annealed the time amount which passes a 1080-1150 above-mentioned degrees C temperature zone as 126 minutes. In this case, most contraction of void defective size was not accepted. Moreover, by the growth rate gradual decrease test, the growth rate margin of the average value of a cooling rate was  $V=0.018$  mm/min to 0.56 degrees C / min for pass time = 126 minutes.

[0045] Above shows having attained the about 4 times as many growth rate margin as this as compared with a conventional method in the example.

[0046] In addition, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The above-mentioned operation gestalt is instantiation, and no matter it may be what thing which has the same configuration substantially with the technical thought indicated by the claim of this invention, and does the same operation effectiveness so, it is included by the technical range of this invention.

[0047] For example, in the above-mentioned operation gestalt, although the example was given and explained per when a silicon single crystal with a diameter of 8 inches was raised, this invention is not limited to this but can be applied also to the diameter of 10-16 inches, or the silicon single crystal beyond it. Moreover, it cannot be overemphasized that this invention is applicable also to the so-called MCZ method for impressing a level magnetic field and length magnetic field, a cusp field, etc. to silicon melt.

[0048]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the manufacture approach of the silicon single crystal of this invention, as explained to the detail,  $N$  field or  $N_v$  field which exists in the outside of an OSF ring is expanded, and as a result of expanding the margin of the pull-up rate of a crystal sharply and the stable growth of it becoming possible, improvement in the yield can be aimed at. Furthermore, the manufacture approach of this invention can be applied also to training of a nitrogen dope silicon single crystal, and can raise a defect-free nitrogen dope silicon single crystal.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram of the single-crystal-growth equipment used by this invention.

[Drawing 2] It is the related Fig. showing the margin of a crystal pulling rate, and the relation of the pass time in each temperature zone of a growth single crystal. (a) 1080-1150 degrees C (b) 650-1150 degrees C.

[Description of Notations]

1 -- Main chamber 2 -- Pull-up chamber 3 -- Single crystal (rod), 4 -- Raw material melt 5 -- Quartz crucible 6 -- Graphite crucible 7 -- Heater, 8 -- Heat insulation member 9 -- Effluence-of-gas opening 10 -- Gas inlet 11 [ 13 -- Cooling auxiliary member 16 / 18 -- Seed holder 19 -- A crucible revolving shaft 20 -- Single-crystal-growth equipment. / -- A wire 17 -- Seed crystal ] -- A cooling dome, 12 -- Cooling-medium inlet

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

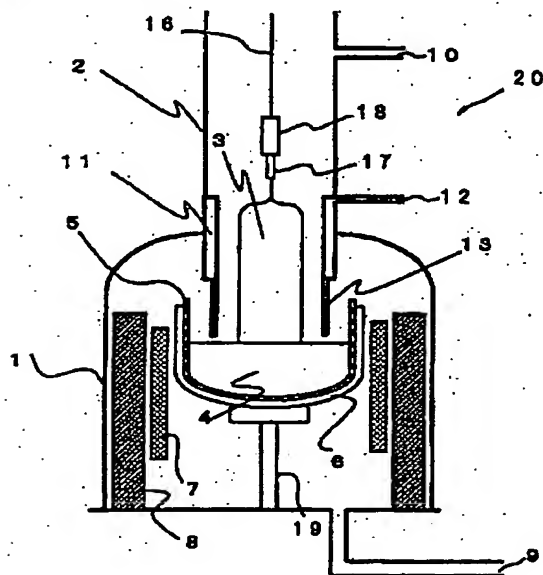
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

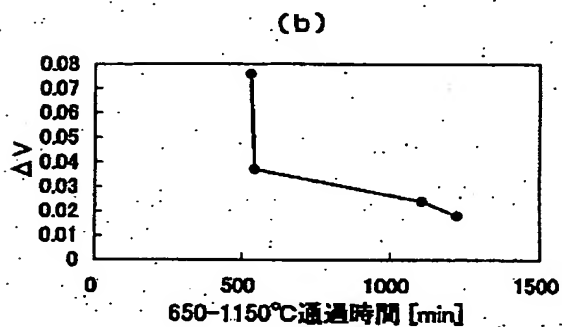
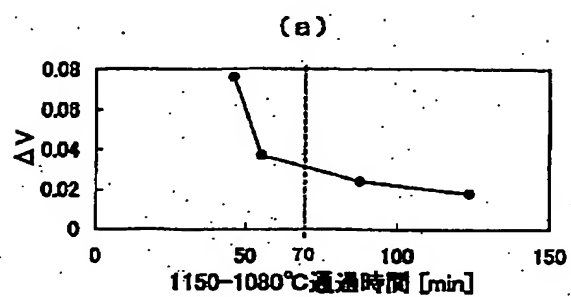
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226296

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

---

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

---

(21)Application number : 2001-024520

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.2001

(72)Inventor : SAKURADA MASAHIRO  
MITAMURA NOBUAKI  
OTA TOMOHIKO  
FUSEGAWA IZUMI  
MORI TATSUO

---

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing no defect silicon single crystal under a steady condition wherein at least defects such as OSF, FPD and LEP are not observed in the whole surface of a wafer which is obtained by slicing the grown silicon single crystal.

**SOLUTION:** The silicon single crystal by Czochralski method is manufactured under the condition that the crystal is grown in a region in which at least defects such as OSF, FPD and L/D are not observed in the whole surface of the sliced wafer of the crystal and the crystal is grown by controlling an average cooling rate to  $\geq 1^{\circ}$  C/min when the crystal passes through a temperature range wherein a void is formed by aggregation of vacancy pore defect.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226296

(P2002-226296A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
C 3 0 B 29/06	5 0 2	C 3 0 B 29/06	5 0 2 J 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-24520 (P2001-24520)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 桜田 昌弘

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社半導体白河

研究所内

(72) 発明者 三田村 伸晃

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社半導体白河

研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 育成されたシリコン単結晶をスライスしてウエーハとした時に、ウエーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよびLEP欠陥が観察されないような無欠陥シリコン単結晶をより安定した製造条件下に製造する。

【解決手段】 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、育成されたシリコン単結晶をスライスしてウエーハとした時に、ウエーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよびL/D欠陥が観察されない領域で結晶を育成するとともに、成長結晶が空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を通過する時の平均冷却速度が1℃/min以上となるように制御して育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、育成されたシリコン単結晶をスライスしてウェーハとした時に、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよびL/D欠陥が観察されない領域で結晶を育成するとともに、成長結晶が空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を通過する時の冷却速度の平均値が1℃/min以上となるように制御して育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記通過時間を制御するボイド欠陥を形成する温度帯を1080～1150℃とすることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】 シリコン単結晶に窒素をドーピングする時は、前記通過時間を制御するボイド欠陥を形成する温度帯を990～1050℃とすることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の方法により育成されたことを特徴とするシリコン単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョコラルスキー法によるシリコン単結晶育成において、ウェーハ全面にOSF、FPD、L/D等の成長欠陥が極めて少ないシリコン単結晶を高歩留りで製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年は、半導体回路の高集積化に伴う素子の微細化に伴い、その基板となるチョコラルスキー法（以下、CZ法と略記する）で作製されたシリコン単結晶に対する品質要求が高まってきている。特に、FPD、LSTD、COP、L/D等のグロウンイン（Grown-in）欠陥と呼ばれる酸化膜耐圧特性やデバイスの特性を悪化させる、単結晶成長起因の欠陥が存在し、その密度とサイズの低減が重要視されている。

【0003】これらの欠陥を説明するに当たって、まず、シリコン単結晶に取り込まれるベイカンシイ（Vacancy、以下Vと略記することがある）と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インターstitial-Si、以下Iと略記することがある）と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0004】シリコン単結晶において、V領域とは、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、その実態は空孔の凝集体である八面体のボイド状欠陥といわれている。一方I領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い

領域のことであり、そしてV領域とI領域の間には、原子の不足や余分が無い（少ない）ニュートラル（Neutral、以下Nと略記することがある）領域が存在していることになる。そして、前記グロウンイン欠陥（FPD、LSTD、COP、L/D等）というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0005】この两点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度（成長速度）と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まり、V領域とI領域との境界付近にはOSF（酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault）と呼ばれる欠陥が、結晶成長軸に対する垂直方向の断面で見た時に、リング状に分布（以下、OSFリングということがある）していることが確認されている。

【0006】そしてこれら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6mm/min前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグロウンイン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はV領域と呼ばれている。また、成長速度が0.6mm/min以下の場合には、成長速度の低下に伴い、OSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に格子間シリコンによる転位ループ起因と考えられているL/D（Large Dislocation：格子間転位ループの略号、LSEPD、LFPPD等）の欠陥が低密度に存在し、これら欠陥が存在する領域はI領域（L/D領域ということがある）と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4mm/min前後以下と低速にすると、OSFリングがウェーハの中心に凝集して消滅し、全面がI領域となる。このI領域にある欠陥は、LEP（Large Etch Pit）とか転位クラスタとも呼ばれている。

【0007】また、近年V領域とI領域の間でOSFリングの外側に、N領域と呼ばれる、空孔起因のFPD、LSTD、COPも、転位ループ起因のLSEPD、LFPPDも存在しない領域の存在が発見されている。この領域はOSFリングの外側にあり、そして、酸素析出熱処理を施し、X-ray観察等で析出のコントラストを確認した場合に、酸素析出がほとんどなく、かつ、LSEPD、LFPPDが形成されるほどリッチではないI領域側であると報告されている。

【0008】これらのN領域は、通常の方法では、成長速度を下げた時に成長軸方向に対して斜めに存在するため、ウェーハ面内では一部分にしか存在しなかった。このN領域について、ボロノフ理論（V. V. Voronkov; Journal of Crystal Growth, 59 (1982) 625～643）では、引上げ速度（V）と結晶固液界面軸方向温度勾配（G）



の比である $V/G$ というパラメータが点欠陥のトータル濃度を決定すると唱えている。このことから考えると、面内で引上げ速度は一定のはずであるから、面内で $G$ が分布を持つために、例えば、ある引上げ速度では中心が $V$ 領域で $N$ 領域を挟んで周辺で $I$ 領域となるような結晶しか得られなかった。

【0009】そこで最近、面内の $G$ の分布を改良して、このウェーハ面内では一部分にしか存在しなかった $N$ 領域を、例えば、引上げ速度 $V$ を徐々に下げながら引上げた時に、ある引上げ速度で $N$ 領域が横全面に広がった結晶が製造できるようになった。また、この全面 $N$ 領域の結晶を長さ方向へ拡大するには、この $N$ 領域が横に広がった時の引上げ速度を維持して引上げればある程度達成できる。また、結晶が成長するに従って $G$ が変化することを考慮し、それを補正して、あくまでも $V/G$ が一定になるように、引上げ速度を調節すれば、それなりに成長方向にも、全面 $N$ 領域となる結晶が拡大できるようになった。

【0010】しかし、この全面 $N$ 領域で単結晶を育成する場合、その引上げ速度マージン(制御範囲)は、 $\Delta V \approx 0.02 \text{ mm/min}$ 程度と非常に狭いもので(J. G. Park, 日本結晶成長学会誌vol. 27, 2000, pp14)、わずかな引上げ速度の変動でグローニン欠陥が発生し、安定した引上げが困難であり、歩留りが低く、その改善が望まれていた。

【0011】一方、上記 $N$ 領域をさらに分類すると、OSFリングの外側に隣接する $Nv$ 領域(空孔の多い領域)と $I$ 領域に隣接する $Ni$ 領域(格子間シリコンが多い領域)とがあり、 $Nv$ 領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、 $Ni$ 領域では酸素析出が殆ど無いことがわかってきた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、このような問題点を鑑みてなされたもので、育成されたシリコン単結晶をスライスしてウェーハとした時に、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよび $L/D$ 欠陥が観察されないような無欠陥シリコン単結晶をより安定した製造条件下に得ることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために為されたもので、本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、育成されたシリコン単結晶をスライスしてウェーハとした時に、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよび $L/D$ 欠陥が観察されない領域で結晶を育成するとともに、成長結晶が空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を通過する時の冷却速度の平均値が $1^\circ\text{C/min}$ 以上となるように制御して育成することを特徴としている(請求項1)。

【0014】このように、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよび $L/D$ 欠陥が観察されない領域で所定の $V/G$ 値を保ちつゝ結晶を育成するとともに、空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を通過する時の平均冷却速度を $1^\circ\text{C/min}$ 以上で急冷すれば、OSFリングの外側に存在する $N$ 領域あるいは $Nv$ 領域が拡大し、結晶の引上げ速度のマージンが大巾に拡大し、歩留りが向上するという効果を得ることができる。

10 【0015】この場合、通過時間を制御するボイド欠陥を形成する温度帯を $1080 \sim 1150^\circ\text{C}$ とすることが好ましい(請求項2)。このように、成長結晶の $1080 \sim 1150^\circ\text{C}$ の温度帯を急冷すれば、ボイド欠陥凝集体のサイズが徐冷に比べ縮小する。特にこの温度帯の通過時間を70分以下にして冷却速度の平均値を $1^\circ\text{C/min}$ 以上にすると凝集体のサイズ縮小効果が極めて大きく、所定の $V/G$ の値で引上げたときの $N$ 領域の拡大効果も大きい。従って、結晶欠陥のないシリコン単結晶を安定して得ることができる。

20 【0016】また、シリコン単結晶に窒素をドーブする時は、前記ボイド欠陥を形成する温度帯を $990 \sim 1050^\circ\text{C}$ とすることが好ましい(請求項3)。このように、シリコン単結晶に窒素をドーブする時は、前記ボイド欠陥を形成する温度帯が、窒素をドーブしない場合の $1080 \sim 1150^\circ\text{C}$ から $990 \sim 1050^\circ\text{C}$ にシフトするので、この温度帯での結晶の平均冷却速度を $1^\circ\text{C/min}$ 以上にして急冷すると、所定の $V/G$ の値で引上げたときの $N$ 領域が拡大するとともに、ボイド欠陥凝集体のサイズが徐冷に比べ著しく縮小し、結晶欠陥のないシリコン単結晶を得ることができる。

30 【0017】さらに、本発明によれば、前記製造方法により育成されたことを特徴とするシリコン単結晶が提供される(請求項4)。本発明の製造方法によれば、育成されたシリコン単結晶をスライスしてウェーハとした時に、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよび $L/D$ 欠陥が観察されないシリコン単結晶を安定した製造条件下で高い歩留りをもって育成することができる。

40 【0018】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。説明に先立ち各用語につき予め解説しておく。

1) FPD (Flow Pattern Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウェーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、 $K_2Cr_2O_7$ と弗酸と水の混合液で表面をエッチング(Seccoエッチング)することによりビットおよびさざ波模様が生じる。このさざ波模様をFPDと称し、ウェーハ面内のFPD密度が高いほど酸化膜耐圧の不良が増える(特開平4-192345号公報参照)。

【0019】2) SEPD (Secco Etch Pit Defect) とは、FPDと同一のSeccoエッチングを施した時に、流れ模様 (flow pattern) を伴うものをFPDと呼び、流れ模様を伴わないものをSEPDと呼ぶ。この中で10 $\mu$ m以上の大きいSEPD (LSEPD) は転位クラスターに起因すると考えられ、デバイスに転位クラスターが存在する場合、この転位を通じて電流がリークし、P-Nジャンクションとしての機能を果たさなくなる。

【0020】3) LSTD (Laser Scattering Tomography Defect) とは、成長後のシリコン単結晶棒からウエーハを切り出し、表面の歪み層を弗酸と硝酸の混合液でエッチングして取り除いた後、ウエーハを劈開する。この劈開面より赤外光を入射し、ウエーハ表面から出た光を検出することでウエーハ内に存在する欠陥による散乱光を検出することができる。ここで観察される散乱体については学会等ですでに報告があり、酸素析出物とみなされている (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, P3679, 1993参照)。また、最近の研究では、八面体のボイド (穴) であるという結果も報告されている。

【0021】4) COP (Crystal Originated Particle) とは、ウエーハの中心部の酸化膜耐圧を劣化させる原因となる欠陥で、SeccoエッチではFPDになる欠陥が、SC-1洗浄 (NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1:10の混合液による洗浄) では選択エッチング液として働き、COPになる。このビットの直径は1 $\mu$ m以下で光散乱法で調べ

る。

【0022】5) L/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号) には、LSEPD、LFDPD等があり、格子間シリコンによる転位ループ起因と考えられている欠陥である。LSEPDは、上記したようにSEPDの中でも10 $\mu$ m以上の大きいものをいう。また、LFDPDは、上記したFPDの中でも先端ビットの大きさが10 $\mu$ m以上の大きいものをいい、こちらも転位ループ起因と考えられている。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明者らは、CZ法によるシリコン単結晶成長に関し、V領域とI領域の中間でOSFリングの外側にある、FPD、LSTD、COPの数が著しく少なく、L/Dも存在しないニュートラルなN領域で結晶を育成する場合に、この領域内となるように制御できる範囲を拡大することを検討した。

【0024】空孔点欠陥が凝集体を形成する温度帯は、報文により多少のバラツキが見られるが、1080~1150 $^{\circ}$ Cに代表される (K. Takano et al., Mat. Sci. Forum, 196, p1707, 1995; R. Falster et al.,

Semiconductor Silicon 1998; The Electrochemical Society Proceeding Series, p468, 1998; T. Saishoji et al., High Purity Silicon V, The Electrochemical Society Proceeding Series, p28, 1998)。

【0025】この温度帯で結晶が通過する時間を短くすると、ボイドに起因するCOPやFPD等のグロウンイン欠陥密度は増大するがサイズが縮小することが知られている (K. Takano et al., Mat. Sci. Forum, 196, p1707, 1995)。このことを利用し、急冷により空孔点欠陥の凝集体のサイズを縮小し、OSF外側のN領域を形成できる引上げ速度の範囲を拡大することができるのではないかと発想した。

【0026】まず本発明で使用した単結晶育成装置の構成例を図1により説明する。図1に示した単結晶育成装置は、一般的な単結晶育成装置と同様、原料、例えば原料融液4を収容するルツボ5、6、多結晶シリコン原料を加熱、溶融するためのヒータ7などがメインチャンバ1内に格納され、メインチャンバ1上に連設された引上げチャンバ2の上部には、育成された単結晶を引上げる引上げ機構 (図示せず) が設けられている。引上げチャンバ2の上部に取り付けられた引上げ機構 (不図示) からはワイヤ16が巻き出されており、その先端には種結晶17を取り付けるための種ホルダ18が接続され、種ホルダ18の先に取り付けられた種結晶17を原料融液4に浸漬し、ワイヤ16を引上げ機構によって巻き取ることで種結晶17の下方に単結晶棒3を形成する。

【0027】なお、上記ルツボ5、6は、内側に原料融液4を直接収容する石英ルツボ5と、外側を該石英ルツボ5を支持するための黒鉛ルツボ6とから構成されている。ルツボ5、6は、単結晶育成装置20の下部に取り付けられた回転駆動機構 (図示せず) によって回転昇降自在なルツボ回転軸19に支持されており、単結晶育成装置中の融液面の変化によって結晶品質が変わることのないよう、融液面を一定位置に保つため、結晶と逆方向に回転させながら単結晶棒3の引上げに応じて融液が減少した分だけルツボを上昇させている。

【0028】ルツボ5、6を取り囲むように加熱ヒータ7が配置されており、この加熱ヒータ7の外側には、ヒータ7からの熱がメインチャンバに直接輻射されるのを防止するための断熱部材8が周囲を取り囲むように設けられている。また、チャンバ1、2内部には、炉内に発生した不純物を炉外に排出する等を目的とし、引上げチャンバ2上部に設けられたガス導入口10からアルゴンガス等の不活性ガスが導入され、引き上げ中の単結晶棒3、融液4上部を通過してチャンバ1、2内部を流通

し、ガス流出口9から排出される。

【0029】本発明で使用される単結晶育成装置では、引上げ中の単結晶棒3を空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する所定の温度帯を強制冷却するために、冷却筒11が引上げ中の単結晶棒3を取り囲むように前記メインチャンバ1の少なくとも天井部から原料融液表面に向かって延伸している。この時、冷却筒11の上端は、取り付けの状況や炉内の温度分布によって引上げチャンバ内まで延長しても良い。

【0030】図1に示す単結晶育成装置20の冷却筒11内には、冷却媒体導入口12から冷却媒体が導入され、該冷却媒体は、冷却筒11内を循環して冷却筒11を強制冷却した後、外部へ排出される。なお、冷却媒体としては、従来冷却媒体として使用されている液体あるいは気体を使用することができるが、冷却特性のほか、取り扱い性、コスト面等からも水を使用するのが好適である。また、これら冷却筒11内に流す冷却媒体の流量や温度を必要に応じて調節すれば、冷却筒11の除去熱量を変化させることができるので、これにより成長単結晶の冷却速度を自在に制御することが可能である。

【0031】また、前記冷却筒11より下方に延伸し、円筒または下方に向かって縮径された形状の冷却補助部材を有している。図1の単結晶育成装置20では、前記冷却筒11の下端部から原料融液面近傍に延伸する円筒状の冷却補助部材13が設けられている。冷却補助部材13は、引上げられた直後の高温の単結晶3の周囲を囲んでおり、ヒータ7あるいは融液4等からの輻射熱を遮って単結晶3を冷却する効果を有する。また、冷却筒11が融液面の直上まで近づくことが防止され安全性が確保されるとともに、融液上方から結晶近傍を下流する不活性ガスの整流効果が発揮される。この冷却補助部材13の長さ、径、材質、下端から融液面までの間隔等を調整することによっても成長結晶の冷却速度を自在に制御できる。

【0032】以上のような本発明で使用される単結晶育成装置20は、前記のように冷却筒11と冷却補助部材13を組み合わせることで、融液4から成長した直後の非常に高温の単結晶3が、まず冷却補助部材13によってヒータ7等からの輻射熱が遮られて効果的に冷却され、単結晶3はさらに引上げられることで冷却筒11と相対し、少なくともメインチャンバ1の天井部まで冷却筒11により冷却されるので、結晶の広範囲にわたって効率良く冷却される。そのため、結晶からの流出熱量を確実に除去し、冷却効果を最大限に発揮するので、空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を急速に冷却することができる。別に、最近ではメインチャンバ1の水平方向の外側に、図示しない磁石を設置し、シリコン融液4に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加することによって、融液の対流を抑制し、単結晶の安定成長をはかる、いわゆるMCZ法が用いられる

ことも多い。

【0033】(実験1) 上記図1に示したHZ(ホットゾーン、炉内構造)を具備したMCZ法単結晶育成装置(横磁場印加)を使用し、24インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを150kgチャージし、直径8インチ(直径200mm)、方位<100>のシリコン単結晶を引上げた。

【0034】まず、冷却補助部材13の先端と湯面との間隔、冷却筒11の水量等を変化させることにより、成長結晶が1080~1150℃の温度帯を通過する時間、すなわち冷却速度の平均値を種々変更して、N領域結晶を成長させた。引上げた単結晶のウェーハについて欠陥分布および欠陥サイズを求めた。その結果、引上げられた結晶には、OSF、FPDおよびL/Dが観察されず、OSF外側のN領域結晶となっていることを確認した。

【0035】次に、上記装置を用いて単結晶を引上げる際、成長速度を0.7mm/minから0.3mm/minの範囲で結晶頭部から尾部にかけて漸減させるよう制御する漸減テストを実施し、1080~1150℃の温度帯を通過する時間と成長速度マージン $\Delta V$ との関係を求めた。ここで $\Delta V$ はOSFの発生しない上限の成長速度 $V_{\text{max}}$ とL/Dの発生しない下限の成長速度 $V_{\text{min}}$ との差として、 $\Delta V = V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$ で定義される。

【0036】以上の結果を図2(a)に示す。図2

(a)から、引上げ成長速度 $V$ をOSF外側のN領域を形成する条件を満たすように調節して引上げた場合、ボイド欠陥を形成する温度帯である1080~1150℃を通過する時間を変化させると、成長速度のマージンが大巾に変化し、70分以下で急拡大することが解る。この時の結晶の平均冷却速度は1℃/min以上である。急冷の場合と徐冷の場合を比較すると約4倍の $\Delta V$ を達成したことになり、無欠陥領域の製造が容易となって歩留りを確実に増大させることが可能である。また、従来OSFリングが発生する $V/G$ 値は定数とされていた(W. von Ammon et al., Journal of Crystal Growth, vol. 151, p273, 1995; M. Hourai et al., Semiconductor Silicon 1998, The Electrochemical Society Proceeding Series, p453, 1998; 特開平8-330316号公報等)。しかし、今回の実験で $V/G$ 値が結晶の冷却速度によって変化することが示唆される。

【0037】(実験2) 格子間酸素が析出する温度帯といわれている650~950℃を通過する時間と成長速度マージンとの関係を実験1と同様の方法により求めた。その結果を図2(b)に示す。この図からわかるように、相関関係が弱く、低温領域の冷却速度は成長速度マージンを拡大する要素としては重要でないことがわか

る。なお、500分近傍の領域で、 $\Delta V$ が急拡大しているが、調査したところ、650~1150℃を500分程度までに急冷しようとする、1150~1080℃も急冷しないと、結晶の引上げが不可能であり、その影響であると考えられる。

【0038】本発明者等は、以上の実験で得られた知見を踏まえた上で、鋭意検討を重ね、本発明に想到したものである。本発明のシリコン単結晶の製造方法は、チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、育成されたシリコン単結晶をスライスしてウェーハとした時に、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよびL/D欠陥が観察されない領域で結晶を育成するとともに、結晶が空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を通過する時の平均冷却速度が1℃/min以上となるように制御して育成することを特徴としている。

【0039】このように、ウェーハの全面内に少なくともOSF、FPDおよびL/D欠陥が観察されない領域で所定のV/G値を保ち、結晶を育成するとともに、空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯を通過する時の平均冷却速度を1℃/min以上にして急冷すれば、OSFリングの外側に存在するN領域あるいはNv領域が拡大し、結晶の引上げ速度のマージンが大巾に拡大し、安定成長が可能となって歩留りが向上するという効果を得ることができる。

【0040】そして、空孔点欠陥が凝集してボイド欠陥を形成する温度帯の通過時間の短縮（冷却速度の平均値の増加）は、その温度帯での平均温度勾配Gを増大させることにより達成される。大きなGの達成には結晶を包囲するような結晶冷却筒を具備したHZを用いればよい。空孔点欠陥凝集体を形成する温度帯の通過時間の調節は引上げ速度によっても達成される。しかし、引上げ速度はN領域形成の必要条件である成長界面でのV/Gの値により規定される場合が多いので各温度帯の通過時間はGにより調節するのが現実的である。

【0041】この場合、通過時間（冷却速度の平均値）を制御するボイド欠陥を形成する温度帯としては、1080~1150℃が選択されるが、シリコン単結晶に窒素をドーピングする時は、前記ボイド欠陥を形成する温度帯を990~1050℃とすることが好ましい。シリコン単結晶に窒素をドーピングすると、N領域が拡大するとともに、欠陥サイズが小さくなると言われている（M. Iida et al., High Purity Silicon V, The Electrochemical Society Series, p499, 1999）。そして、シリコン単結晶に窒素をドーピングする時は、前記ボイド欠陥を形成する温度帯が、窒素をドーピングしない場合の1080~1150℃から990~1050℃にシフトするので、この温度帯の通過時間を60分以下にして、すなわち冷却速度の平均値を1℃/min

以上として急冷すると、所定のV/Gの値で引上げたときのN領域が一層拡大するとともに、ボイド欠陥凝集体のサイズが一層縮小し、結晶欠陥のないシリコン単結晶を一層安定して製造することができる。ドーピングする窒素濃度は $5 \times 10^{11}$ 個/cm<sup>3</sup>以下とするのが良い。

【0042】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されることはない。

10 （実施例）上記図1に示した結晶冷却筒をもつHZを具備したMCZ法単結晶育成装置（横磁場印加）を使用し、24インチ石英ルツボに原料多結晶シリコンを150kgチャージし、直径8インチ（直径200mm）、方位<100>のシリコン単結晶を引上げた。この際、成長界面での温度勾配の半径方向の分布 $\Delta G$ を抑制し、成長速度VをV/GがOSF外側のN領域を形成するように調節した。このとき、1080~1150℃の温度帯を通過する時間は46分であり、冷却速度の平均値は1.5℃/minであった。また、前記と同様の成長速度漸減テストでは、成長速度マージンは $\Delta V = 0.076$ mm/minであった。

【0043】引上げた単結晶のウェーハについて欠陥分布および欠陥サイズを求めた。その結果、引上げられた結晶には、OSF、FPDおよびL/Dが観察されず、OSF外側のN領域結晶となっていることを確認した。

【0044】（比較例）上記1080~1150℃の温度帯を通過する時間を126分として徐冷した以外は、実施例と同様の条件でシリコン単結晶を引上げた。この場合、ボイド欠陥サイズの縮小は殆ど認められなかった。また成長速度漸減テストでは、通過時間=126分、冷却速度の平均値は0.56℃/minに対して成長速度マージンは $\Delta V = 0.018$ mm/minであった。

【0045】以上の結果、実施例では、従来法に比較して約4倍の成長速度マージンを達成していることがわかる。

【0046】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0047】例えば、上記実施形態においては、直径8インチのシリコン単結晶を育成する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径10~16インチあるいはそれ以上のシリコン単結晶にも適用できる。また、本発明は、シリコン融液に水平磁場、縦磁場、カスプ磁場等を印加するいわゆるMCZ法にも適用できることは言うまでもない。

【0048】

50 【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の

シリコン単結晶の製造方法によれば、OSFリングの外側に存在するN領域あるいはN<sub>v</sub>領域が拡大し、結晶の引上げ速度のマージンが大巾に拡大し、安定成長が可能となる結果、歩留りの向上を図ることができる。さらに本発明の製造方法は、窒素ドーブシリコン単結晶の育成にも適用でき、無欠陥窒素ドーブシリコン単結晶を育成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用した単結晶育成装置の概略図である。

【図2】単結晶引上げ速度のマージンと成長単結晶の各\*

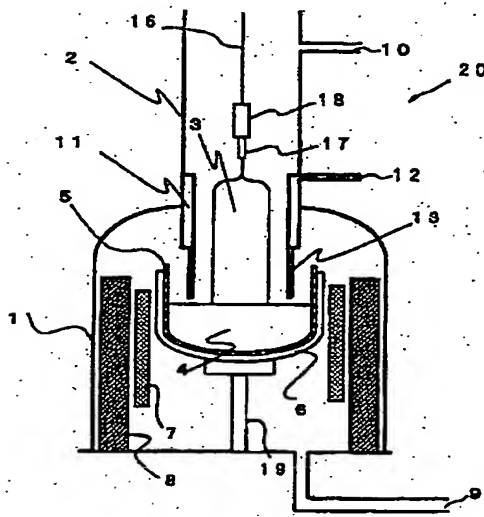
\* 温度帯における通過時間の関係を示す関係図である。

(a) 1080~1150℃、(b) 650~1150℃。

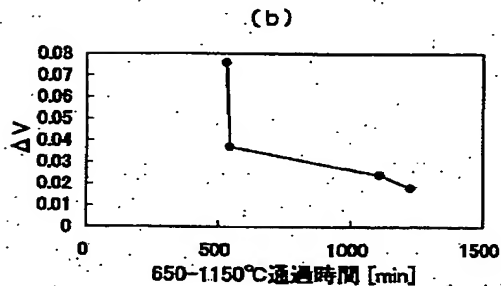
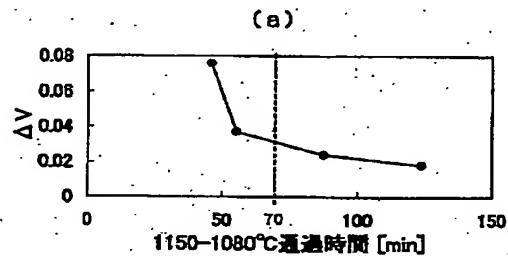
【符号の説明】

1…メインチャンバ、2…引上げチャンバ、3…単結晶(棒)、4…原料融液、5…石英ルツボ、6…黒鉛ルツボ、7…ヒータ、8…断熱部材、9…ガス流出口、10…ガス導入口、11…冷却筒、12…冷却媒体導入口、13…冷却補助部材、16…ワイヤ、17…種結晶、18…種ホルダ、19…ルツボ回転軸、20…単結晶育成装置。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 友彦  
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(72)発明者 布施川 泉  
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(72)発明者 森 達生  
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EA02 EH09  
EH10 HA12